

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC715 U.S. PTO
09/722828
11/28/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-007221

出 願 人

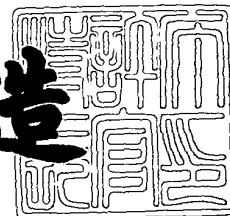
Applicant(s):

富士ゼロックス株式会社

2000年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3069604

【書類名】 特許願

【整理番号】 T9900249

【提出日】 平成12年 1月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 二宮 正伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 大矢 康博

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 谷口 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 濱野 弘一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 石田 晴英

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、二成分系現像剤、及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナーにおいて、該トナーの THF 溶解成分の GPC による分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が 1 重量%以下であり、積分分子量分布における 3×10^3 以下の割合が 30 重量%以下であり、かつ、積分分子量分布における 5×10^3 以下の割合 $\{W(5 \times 10^3)\}$ と、積分分子量分布における 1×10^5 以上の割合 $\{W(1 \times 10^5)\}$ との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が 15～50であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 少なくとも、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナーにおいて、該トナーの THF 溶解成分の GPC による分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布し、該分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が 0.55%以下であり、かつ、該分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が 0.15%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナーとキャリアとを含むことを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項 4】 潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、該静電潜像をトナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程と、該トナー画像を転写材上に転写して転写画像を形成する転写工程と、該転写画像を加熱ローラ及び加圧ローラを用いて定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーが請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナーであり、前記加熱ローラ及び加圧ローラの表面がフッ素樹脂で形成されており、実質的にその表面に離型性液体を供給しないこと特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法を利用した静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」と称することがある。）、該トナーを含む二成分系現像剤、及び

該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、複写機やレーザービームプリンタ等において画像を形成する場合、一般にカールソン法が用いられている。従来の白黒電子写真法による画像形成方法は、光学的手段によって感光体上に形成された静電潜像は現像工程で現像された後、転写工程で記録紙等の記録媒体に転写され、次に定着工程で一般に熱と圧力で記録紙等の記録媒体に定着され、白黒画像を得る。

【 0 0 0 3 】

近年の電子写真の技術は、白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつある。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーに黒色を加えた4色を用いてすべての色の再現を行うものである。一般的なフルカラー電子写真法は、まず原稿をイエロー、マゼンタ、シアン、黒色に色分解し、各色ごとに光導電層上に静電潜像を形成する。次に現像、転写工程を経てトナーは記録媒体上に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、位置を合せつつ、同一記録媒体上にトナーは重ね合せられる。そして、一回の定着工程によってフルカラー画像を得る。このように色の異なる数種のトナーを重ね合わせる点が、白黒電子写真法とフルカラー電子写真法の大きな違いである。フルカラー電子写真法に用いられるカラートナーは、定着工程で多色トナーが充分混合することが必要であり、充分混合することで色再現性やOHP画像の透明性が向上し、画質の高いフルカラー画像を得ることができる。白黒プリント用黒トナーと比べてカラートナーは、この混色性を高めるために、一般的にシャープメルトの低分子量樹脂で形成されることが望まれる。

【 0 0 0 4 】

従来の白黒プリント用黒トナーにおいては、定着時にトナー像と熱ローラ等の定着機が加熱溶融状態で接触するため、トナー像の一部が熱ローラ表面に付着して転移する、いわゆるオフセット現象を防止するために、ポリエチレン、ポリプロピレン等の結晶性の高い、比較的融点の高いワックスが内包されている。一般

に白黒プリント用黒トナーのように、高粘性トナーの場合には、トナーの熱溶融時の分子間凝集力が強いため、ワックスが少量染み出すことでオフセットが防止できる。しかし、フルカラートナーのように2色以上のトナーを重ね合わせて発色させたり、OHP画像の透明性を持たせるためにフラットな定着像表面を作製する必要がある場合には、低粘度化し熱溶融性を増す必要がある。この場合、耐オフセット性に対して十分な効果を出すためには、ワックスを多量に添加する必要がある。しかしながら、溶融混練／粉碎法で作製したトナーの場合、トナーの表面にワックスが露出するトナー構造になるために、トナー表面に露出した大量のワックスが感光体へのフィルミングを起こしたり、キャリアや現像スリーブの表面を汚染しやすく、画像が劣化しやすい。

【 0 0 0 5 】

このため、通常のフルカラー用のカラートナーはワックスを含まず、このオフセットを防止することを目的に、加熱定着ローラ表面をトナーに対する離型性に優れたシリコンゴムやフッ素樹脂で形成し、更にその表面にシリコンオイル等の離型性液体を供給する方法がとられている。この方法はトナーのオフセット現象を防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止液を供給するための装置が必要になる等の問題がある。これは、小型化、軽量化と逆の方向であり、また、オフセット防止液が加熱されて蒸発して不快臭を与えることや、機内の汚染を生じることがある。

【 0 0 0 6 】

よって、フルカラー用のカラートナーには、シャープメルトの低分子量樹脂を用いて、低融点ワックスを少量だけ内包し、加熱定着ローラ表面に離型性液体を供給することなしに定着することが可能であるトナーが検討されている。

この検討の一つとして、結着樹脂の分子量分布の制御を目的とした、種々の報告がなされている。一般に、低分子量の樹脂は粘度が低くシャープメルトであり、低温定着やフラットな定着画像形成には有利であるが、耐オフセット性に劣る。また、高分子量の樹脂は粘度が高く耐オフセット性には有利であるが、低温定着やフラットな定着画像形成には不利である。

【 0 0 0 7 】

そこで、低分子量の樹脂と高分子量の樹脂とを組み合わせたり、分子量分布を規定することにより、低温定着性と耐オフセット性の両方を満足させようとする試みがいくつかある。例えば、分子量分布を規定したものとして、特開平1-284863号、特開平10-207126号公報のような M_w/M_n の値を規定したもの、特開平3-294866号公報のような2つの極大値を持つもの、特開平1-221758号公報、特開平10-63035号公報のような3つの極大値を持つもの、特開平8-44110号公報、特開平10-228131号公報、特開平3-278067号公報のような低分子量成分と高分子量成分との比率を細かく規定したもの、等がある。

【0008】

これらのトナーは、定着温度が低く耐オフセット性を向上させることができるため、モノクロ画像を得るためには充分である。しかしながら、特開平3-294866号公報、特開平1-221758号公報のように架橋成分や 1×10^6 以上の高分子量成分を含んだこれらの例は、溶融粘度が低くならず、フラットな定着画像が形成できないため透明性が悪く、フルカラートナーとしては不充分である。

また、特開平1-284863号公報、特開平8-44110号公報、特開平10-207126号公報、特開平10-228131号公報に規定されたような広い分布を持つ分子量分布では、低分子量成分と高分子量成分とのバランスが悪く、低温定着性、OHP透過性、フラットな定着画像形成性能の全てを同時に、充分なレベルで満足させることはできない。つまり、広い分布を持つ分子量分布は、低分子量成分と高分子量成分とを多く含んでいるため、低分子量成分は耐オフセット性の特性を低下させ、高分子量成分は低温定着性やフラットな定着画像形成性能を低下させてしまうという問題点があった。

【0009】

また、特開平10-63035号公報では、分子量500～1000という非常に分子量の低い領域にピークを持っている。このトナーは低分子量成分が非常に多いために、耐オフセット性が充分ではない。このオフセット性を解決する定着方法として、定着時の圧力を上げ、転写材へのトナーのアンカーリングをさせ

る方法をとることができるが、定着ローラから転写材を分離する部材の分離あとが画像に出現したり、更には圧力が高いゆえに定着時にライン画像が押しつぶされたりして、コピー画像の画質欠陥を生じ易い。

また、特開平 3 - 2 7 8 0 6 7 号公報には、分子量分布が 1 0 0 0 0 以下の割合が 5 5 ~ 8 0 % のトナーが記載されているが、このトナーは非常に低分子成分を多く含むために、オイルなしでの定着は困難である。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、熱ロール定着において実質的にオイルを塗布することなく、低温定着性、OHP透過性及び耐オフセット性に優れ、高い光沢度の定着画像を形成できる静電荷像現像用トナー、該トナーを含む二成分系現像剤、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > 少なくとも、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナーにおいて、該トナーの THF 溶解成分の GPC による分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が 1 重量% 以下であり、積分分子量分布における 3×10^3 以下の割合が 3 0 重量% 以下であり、かつ、積分分子量分布における 5×10^3 以下の割合 $\{W(5 \times 10^3)\}$ と、積分分子量分布における 1×10^5 以上の割合 $\{W(1 \times 10^5)\}$ との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が 1 5 ~ 5 0 であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

< 2 > 少なくとも、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナーにおいて、該トナーの THF 溶解成分の GPC による分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布し、該分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が 0 . 5 5 % 以下であり、かつ、該分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が 0 . 1 5 % 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

< 3 > 前記< 1 >又は< 2 >に記載の静電荷像現像用トナーとキャリアとを含

むことを特徴とする二成分系現像剤である。

<4> 潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、該静電潜像をトナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程と、該トナー画像を転写材上に転写して転写画像を形成する転写工程と、該転写画像を加熱ローラ及び加圧ローラを用いて定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーが前記<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナーであり、前記加熱ローラ及び加圧ローラの表面がフッ素樹脂で形成されており、実質的にその表面に離型性液体を供給しないこと特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 1 2 】

更に、前記課題を解決するための手段は、以下の態様が好ましい。

<5> 前記結着樹脂が、少なくとも2種類の結着樹脂(A)と結着樹脂(B)とからなり、該結着樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)が8000~18000、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2~4であり、かつ、該結着樹脂(B)の重量平均分子量(M_w)が20000~40000、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が3~5である前記<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<6> 溶融混練法で作製される前記<1>、<2>及び<5>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーである。

<7> 前記結着樹脂がポリエステルである前記<1>、<2>、<5>及び<6>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーである。

<8> カラートナーである前記<1>、<2>、<5>~<7>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーである。

<9> 前記ワックスが、70~100℃の温度範囲に融点を有し、110℃において1~200mPa・sの溶融粘度を有し、かつ、トナーに対する含有量が5~10重量%である前記<1>、<2>、<5>~<8>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーである。

<10> 無機微粒子が、トナーに対して1~10重量%含有されてなる前記<1>、<2>、<5>~<9>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーである

。<11> 記録紙上に形成されたトナー担持量が 0.50 mg/cm^2 のとき、光沢度（75度グロス）が40～60である前記<4>に記載の画像形成方法である。

<12> 前記加熱ローラ及び加圧ローラの表面温度が、150～180℃である前記<4>又は<11>に記載の画像形成方法である。

<13> 前記加熱ローラ及び加圧ローラの周速が、70～120mm/secである前記<4>、<11>及び<12>のいずれかに記載の画像形成方法である。

<14> 前記加熱ローラ及び加圧ローラのゴム硬度が、アスカーCで55～85度であり、加熱ローラと加圧ローラとの圧接力が、392～638Nである前記<4>、<11>～<13>のいずれかに記載の画像形成方法である。

<15> 前記加熱ローラ及び加圧ローラが、それぞれ、芯材表面に弾性層及び表面層をこの順に有し、該弾性層のゴム硬度が、アスカーCで10～40度である前記<4>、<11>～<14>のいずれかに記載の画像形成方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔静電荷像現像用トナー〕

第1の発明のトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。第1の発明のトナーは、該トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が1重量%以下であり、積分分子量分布における 3×10^3 以下の割合が30重量%以下であり、かつ、積分分子量分布における 5×10^3 以下の割合 $\{W(5 \times 10^3)\}$ と、積分分子量分布における 1×10^5 以上の割合 $\{W(1 \times 10^5)\}$ との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が15～50であることを特徴とする。

ここで、前記積分分子量分布とは、横軸を分子量（対数目盛り）、縦軸を累積重量%として図示した分布をいう。

【 0 0 1 4 】

第2の発明のトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。第2の発明のトナーは、該トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布し、該分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が0.55%以下であり、かつ、該分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が0.15%以下であることを特徴とする。

ここで、前記微分分子量分布とは、横軸を分子量（対数目盛り）、縦軸を単位 $\log M$ 当たりの重量分率（ $dw/d \log M$ ）として図示した分布をいう。ここで、Mは分子量、Wは重量を表す。

上記第1又は第2の発明のトナーを用いれば、熱ロール定着において実質的にオイルを塗布することなく、低温定着性、OHP透過性及び耐オフセット性に優れた画像を形成することができる。

【 0 0 1 5 】

図1に、第1の発明のトナーの積分分子量分布の一例を示す。図1のように、第1の発明のトナーは、該トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合 $\{W(5 \times 10^5) = 100 - (A)\%$ が1重量%以下であり、積分分子量分布における 3×10^3 以下の割合 $\{W(3 \times 10^3) = (D)\%$ が30重量%以下であり、積分分子量分布における 5×10^3 以下の割合 $\{W(5 \times 10^3) = (C)\%$ と、積分分子量分布における 1×10^5 以上の割合 $\{W(1 \times 10^5) = 100 - (B)\%$ との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が15～50である。つまり、第1の発明では、低分子量成分の量を少なくして耐オフセット性を向上させ、更に高分子量成分の量を少なくして、低温定着性やOHP透明性、フラットな定着画像形成性能を高めている。言いかえと、分子量分布を狭くし、低分子量成分と高分子量成分との量を制御することで、フルカラートナーに求められている諸特性を同時に満足することを可能としている。

【 0 0 1 6 】

第1の発明のトナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量に関し、積分分子

量分布における 5×10^5 以上の割合が 1 重量% より多いと、トナーが著しく高粘性となりフラットな定着画像面が得にくくなり、OHP の透明性が低下してくる。また、積分分子量分布における 3×10^3 以下の割合が 30 重量% より多いと、耐オフセット性が極端に悪化してくる。

また、トナーの THF 溶解成分の GPC による分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が 1 重量% 以下であり、 3×10^3 以下の割合が 30 重量% 以下であっても、積分分子量分布における 5×10^3 以下の割合 $W(5 \times 10^3)$ と、積分分子量分布における 1×10^5 以上の割合 $W(1 \times 10^5)$ との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が、15 未満のような相対的に高分子量成分が多くなると、耐オフセット性、低温定着性、OHP 透過性の全てを同時に、十分なレベルで満足させることはできない。これは、 1×10^5 以上の高分子量成分が低温定着性と OHP 透過性を妨げているからである。また、 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が 50 より大きい場合には、トナーの低分子量成分の割合が多過ぎるため、トナーの粘性が低くなり過ぎ、耐ホットオフセット性が低下してしまう。好ましくは、前記 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ は、20～40 である。

【0017】

図 2 に、第 2 の発明のトナーの微分分子量分布の一例を示す。図 2 のように、第 2 の発明のトナーは、該トナーの THF 溶解成分の GPC による分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布しており、該分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値（図 2 中（A）の値）が 0.55% 以下であり、該分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値（図 2 中（B）の値）が 0.15% 以下である。つまり、第 2 の発明では、低分子量成分の量を少なくして耐オフセット性を向上させ、更に高分子量成分の量を少なくして、低温定着性や OHP 透明性、フラットな定着画像形成性能を高めている。言いかえると、分子量分布を狭くし、低分子量成分と高分子量成分との量を制御することで、フルカラー トナーに求められている諸特性を同時に満足することを可能としている。

【0018】

第 2 の発明のトナーの THF 溶解成分の GPC による分子量が 1×10^6 を超

える範囲に分布すると、トナーが著しく高粘性となりフラットな定着画像面が得にくくなり、OHPの透明性が低下してくる。好ましくは、トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量が 5×10^5 以下の範囲に分布することである。

また、前記分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布していても、前記分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が0.15%より大きいと、高温でのトナー粘度は低下するものの、低温でのトナー粘度は依然として高く、低温定着が困難になる。好ましくは、前記分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値は、0.10%以下である。

また、前記分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が0.55%より大きい場合には、オフセット性能が急激に悪化し、熱ロール定着において実質的にオイルを塗布することなく定着を行うことができなくなってくる。好ましくは、前記分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値は、0.45%以下である。

【0019】

上記第1及び第2の発明のトナーは、下記式(1)で表されるトナーの形状係数SF-1が130～160であることが好ましく、140～160であることがより好ましい。また、下記式(2)で表されるトナーの形状係数SF-2が110～140であることが好ましく、120～140であることがより好ましい。

【0020】

【数1】

式(1)

$$SF-1 = \frac{(\text{トナー粒子の径の最大長})^2}{\text{トナー粒子の面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

式(2)

$$SF-2 = \frac{(\text{トナー粒子の投影像の周囲長})^2}{\text{トナー粒子の面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0021】

本発明において、トナーの形状係数は次のような測定方法で算出される。形状係数は、トナーの形状等の形態を表現する係数として使用され、光学顕微鏡等がとらえた画像の面積、長さ、形状等を高精度に定量解析することができる、画像解析という統計的手法に基づくものであり、イメージアナライザー（日本レギュレータ社製、機種ルーゼックス 5 0 0 0）により測定可能である。

【 0 0 2 2 】

前記式（１）から明らかなように、 $SF-1$ は、トナー粒子の径の最大長を二乗した値を当該トナー粒子の面積で割った値に $\pi/4$ を掛け、更に 1 0 0 倍して得られる数値であり、トナー粒子の形状が球に近いほど 1 0 0 に近い値となり、逆に細長いほど大きな値となる。即ち、トナーの最大径と最小径との差、つまり、歪みを示す。 $SF-2$ は前記式（２）から明らかなように、トナー粒子の投影像の周囲の長さを二乗した値を当該トナー粒子の面積で割った値に $1/4\pi$ を掛け、更に 1 0 0 倍して得られる数値であり、トナー粒子の形状が球に近いほど 1 0 0 に近い値となり、周囲の形状が複雑なものほど大きな値となる。即ち、トナー表面積（凹凸性）を表現するものである。完全球形であれば $SF-1 = SF-2 = 1 0 0$ である。

【 0 0 2 3 】

ワックスのトナー表面の露出面積は大きければ大きいほうが定着性によく、トナーが不定形になることで、これは達成される。逆に球形に近いほど、つまり $SF-1$ が 1 3 0 より小さいと、また $SF-2$ が 1 1 0 より小さいと、ワックスのトナー表面の露出面積が少なく、オフセット発生せずに定着できる定着温度幅が狭くなる。しかし、余りに不定形になりすぎると、例えば、 $SF-1$ が 1 6 0 より大きいと、また $SF-2$ が 1 4 0 より大きいと、定着性に問題はないものの現像スリーブ上の現像剤層ムラが発生して画像ムラになり、低品位な画像になってしまう。

【 0 0 2 4 】

以下、上記第 1 及び第 2 の発明のトナーにおける、結着樹脂、着色剤、ワックス等について、詳しく説明する。

（結着樹脂）

本発明に用いられる結着樹脂は、2種類以上の樹脂からなることが好ましい。一般に分子量分布の制御は、反応温度と反応時間等の合成条件に依存する。小スケールの実験では合成条件に比較的自由度があり、詳細な分子量分布の制御ができる。しかしながら、大スケールの合成を行う生産設備では、設備上の問題からくる合成条件の制約で分子量分布が詳細には制御できない。よって、実際の生産設備で、本発明のように詳細な分子量分布の制御を行う必要がある場合には、あらかじめ作製した2種類以上の結着樹脂を所望の比率で混合して、目的の分子量分布を作製し結着樹脂とすることが好ましい。

【0025】

即ち、前記結着樹脂は、少なくとも2種類の結着樹脂(A)と結着樹脂(B)とからなり、該結着樹脂(A)の重量平均分子量が8000～18000、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2～4であり、かつ、該結着樹脂(B)の重量平均分子量が20000～40000、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が3～5であることが好ましい。この範囲に分子量分布をもつ該結着樹脂(A)と該結着樹脂(B)とを2:8～8:2の割合で混合することによって、上記第1の発明のトナーあるいは上記第2の発明のトナーを好適に作製することができる。

【0026】

本発明に用いられる結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体が挙げられ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、ス

チレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンが挙げられる。更に、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、特にポリエステルを結着樹脂とした場合に有効である。例えば、ビスフェノールAと多価芳香族カルボン酸とを主単量体成分とした重縮合物よりなるポリエステル樹脂を好ましく使用することができる。

【0027】

本発明に使用されるポリエステル樹脂は、ポリオール成分とポリカルボン酸成分とから重縮合により合成される。前記ポリオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

前記ポリカルボン酸成分としては、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシプロパンテトラメチレンカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

【0028】

本発明に好ましく用いられるポリエステル樹脂は、以下の方法等で製造することができる。水酸基を有するポリエステルは、上記のポリカルボン酸とポリオールとを、公知のエステル化触媒の存在下、攪拌しながら、150～280℃に加熱し、脱水縮合することで得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧することも有効である。これらの加熱温度、攪拌速度、減圧する圧力、反応時

間を制御し、それぞれ最適化することで、結着樹脂（A）や結着樹脂（B）のような分子量分布をもつ結着樹脂を製造することができる。

【 0 0 2 9 】

また、結着樹脂（A）と結着樹脂（B）を混合する方法としては、以下の方法がある。結着樹脂（A）及び結着樹脂（B）をこれらが可溶な溶剤に溶解し混合後、溶剤を溜去する方法や、結着樹脂（A）と結着樹脂（B）を押し出し機等の混練機を用いて溶融混合する方法等が挙げられる。

溶剤を用いた混合法において、溶剤を低温で容易に溜去するため、結着樹脂（A）と結着樹脂（B）の溶剤溶液を水に分散後、水分散物から溶剤を溜去することもできる。本方法では、溶剤を溜去後に、分散物を水から濾別、洗浄、乾燥することで結着樹脂が得られる。使用可能な溶剤としては、溶媒溜去が容易な沸点が 1 0 0 ℃ 以下の溶剤が特に好ましい。

溶融混合法においては、混合の際に温度を高くするとエステル交換反応により結着樹脂（A）と結着樹脂（B）とのエステル交換が起こってしまい、低温定着性と耐ホットオフセット性が悪化する。従って、混合時の温度は、通常 1 5 0 ℃ 以下、好ましくは 1 2 0 ℃ 以下、より好ましくは 1 0 0 ℃ 以下である。また、エステル交換反応を抑えるために、公知のエステル交換防止剤を用いることもできる。

【 0 0 3 0 】

また、前記結着樹脂の軟化点は、9 0 ～ 1 5 0 ℃ が好ましく、1 0 0 ～ 1 4 0 ℃ がより好ましい。該軟化点が 9 0 ℃ より低いと熱保存性が悪化することがある。一方、該軟化点が 1 5 0 ℃ より高いと低温定着性が悪化することがある。

前記結着樹脂のガラス転移点は、5 5 ～ 7 5 ℃ が好ましく、5 5 ～ 7 0 ℃ がより好ましい。該ガラス転移点が 5 5 ℃ より低いと熱保存性が悪化することがある。一方、該ガラス転移点が 7 5 ℃ より高いと低温定着性が悪化することがある。

前記結着樹脂の酸価は 5 ～ 3 0 が好ましく、水酸基価は 5 ～ 4 0 が好ましい。

【 0 0 3 1 】

（着色剤）

本発明に用いられる着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシン

、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等が代表的なものとして挙げられる。

【0032】

(ワックス)

本発明に用いられるワックスは、70～100℃の温度範囲に融点を有し、かつ、110℃において1～200 mPa・sの溶融粘度を有することが好ましい。より好ましくは、80～95℃の温度範囲に融点を有し、110℃において1～100 mPa・sの溶融粘度を有することである。融点が70℃未満では、ワックスの変化温度が低すぎ、耐ブロッキング性が劣ったり、複写機内温度が高まった時に現像性が悪化したりすることがある。一方、融点が100℃を超える場合には、ワックスの変化温度が高すぎ、高温での定着を行えばいいが、省エネルギーの観点で望ましくない。また、200 mPa・sより高い溶融粘度では、トナーからの溶出が弱く、定着剥離性が不十分となることがある。

【0033】

前記ワックスは、示唆走査熱量計により測定されるDSC曲線で吸熱開始温度が40℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましい。該吸熱開始温度が40℃より低いと、複写機内やトナーボトル内でトナーの凝集が発生することがある。吸熱開始温度はワックスを構成する分子量分布のうち、低分子量のものやその構造のもつ極性基の種類、量で左右される。一般に高分子量化すれば融点とともに吸熱開始温度も上昇するが、このやり方ではワックス本来の低溶融温度と、低粘度を損なってしまう。よってワックスの分子量分布のうち、これら低分子量のものだけを選別して除くことが有効であるが、この方法として、分子蒸留、溶剤分別、ガスクロマトグラフ分別等の方法がある。

【0034】

前記ワックスのトナーに対する含有量は5～10重量%が好ましく、5～8重量%がより好ましい。該含有量が5重量%より少ないと、十分な定着ラチチュード（トナーのオフセットなしに定着できる加熱ローラ温度範囲）が得られず、一方、該含有量が10重量%より多いと、トナーから脱離して遊離するワックス量が増えて、現像剤担持体への汚染が生じ易くなる。また、トナーの粉体流動性が悪化し、また、静電潜像を形成する感光体表面に遊離ワックスが付着して、静電潜像が正確に形成できなくなることがある。また、ワックスは結着樹脂と比較して透明性が劣るため、OHP等の画像の透明性が低下して、黒ずんだ投影像となることがある。

【 0 0 3 5 】

本発明に用いられるワックスとしては、例えば、パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体等が挙げられる。誘導体とは酸化物、ビニルモノマーとの重合体、グラフト変性物を含む。この他に、アルコール、脂肪酸、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、エステルワックス、酸アミド等も利用することができる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【 0 0 3 6 】

（その他の成分）

本発明のトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤及びワックスを含んでいるが、前記その他の成分として、このトナー内部に無機微粒子を分散させることで、ワックスの分散を細かく均一にすることが可能となる。更に、トナー内部に無機微粒子を細かく分散させることによって、トナーの貯蔵弾性率が大きくなり、耐オフセット性も一段と向上するようになる。

本発明に使用される無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア等、公知の無機化合物を特に限定することなく使用することができ、これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらのなかでも、OHP透過性の観点から、屈折率が結着樹脂よりも小さいシリ

力が好ましい。これらの無機微粒子としては、平均一次粒子径が5～100nmのものが好ましく、より好ましくは10～40nmのものである。

【0037】

具体的なシリカの微粒子としては、無水シリカのほか、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等を含有するものであってもよいが、屈折率が1.5以下となるような組成のものが好ましい。

また、種々の方法を用いて表面処理されたものでもよい。例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコンオイル等により表面処理されたものも好ましく用いることができる。

【0038】

前記無機微粒子のトナーに対する含有量は、1～10重量%が好ましく、2～7重量%がより好ましい。該含有量が1重量%未満であると、貯蔵弾性率増加の効果がほとんど得られず、耐オフセット性が低下する場合があります、一方、該含有量が10重量%を超えると、定着後の表面が均一化されずに凹凸をもった定着像表面が形成されてしまう。カラー画像では定着像表面の凹凸により色再現域が狭くなったり、光沢度の低下が起こり易く、フルカラー対応が困難となりやすい。

【0039】

本発明のトナーは、内部添加剤として帯電を調整する帯電制御剤を1種以上含有させることができる。また、トナーの粉碎性や熱保存性を満足させるために石油系樹脂を含有させてもよい。石油系樹脂とは、石油類のスチームクラッキングによりエチレン、プロピレン等を製造するエチレンプラントから副生する分解油留分に含まれるジオレフィン及びモノオレフィンを原料として合成したものである。

【0040】

更に、トナーの長期保存性、流動性、現像性、転写性をより向上させるために、本発明のトナーには、そのトナー表面に外部添加剤として、無機粉、樹脂粉を単独又は併用して添加してもよい。前記無機粉としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛等が挙げられ、前記樹脂粉としては、例えば、PMMA、ナイロン、メラミン、ベンゾグアナミン、フッ素系等の

球状粒子、そして、塩化ビニリデン、脂肪酸金属塩等の不定形粉末が挙げられる。前記外部添加剤の添加量は、トナーに対して0.2～4重量%が好ましく、0.5～3重量%がより好ましい。

【0041】

〔二成分系現像剤〕

本発明の二成分系現像剤は、上記本発明の静電荷像現像用トナーとキャリアとを含むことを特徴とする。

前記キャリアは、公知のキャリアであれば特に制限されるものではなく、鉄粉系キャリア、フェライト系キャリア、表面コートフェライトキャリア等を使用することができる。

【0042】

〔静電荷像現像用トナーの製造方法〕

上記本発明の静電荷像現像用トナーは、従来公知の溶融混練法により好ましく製造することができる。即ち、上記内部添加剤をトナー粒子内部に添加するのは混練処理で行われる。この時の混練は、各種の加熱混練機を用いて行うことができる。加熱混練機としては、三本ロール型、一軸スクリュウ型、二軸スクリュウ型、パンバリーミキサー型等が挙げられる。

【0043】

本発明のトナーの製造方法における粉碎や分級は任意である。上記混練物の粉碎は、例えば、マイクロナイザー、ウルマックス、Jet-o-mizer、KTM（クリプトン）、ターボミル等を用いることができる。更にI式Jet-Millを用いることもできる。分級は、コアンダー効果を用いたエルボージェット、風力式等を用いることができ、その後工程として、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）等を加えることで形状を変化させることができ、熱風による球形化も挙げられる。

【0044】

〔画像形成方法〕

本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と

、該静電潜像をトナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程と、該トナー画像を転写材上に転写して転写画像を形成する転写工程と、該転写画像を加熱ローラ及び加圧ローラを用いて定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーが上記本発明の静電荷像現像用トナーであり、前記加熱ローラ及び加圧ローラの表面がフッ素樹脂で形成されており、実質的にその表面に離型性液体を供給しないこと特徴とする。

本発明の画像形成方法によれば、低温定着性、OHP透過性及び耐オフセット性に優れ、高い光沢度の定着画像を形成することができる。

【 0 0 4 5 】

本発明で使用される加熱ローラ及び加圧ローラは、その表面がフッ素樹脂で形成されているが、芯材表面に弾性層とフッ素樹脂で形成される表面層とをこの順に有することが好ましい。前記弾性層のゴム硬度は、アスカーCで10～40度であることが好ましく、20～40度であることがより好ましい。また、その表面に前記表面層を設けた状態の加熱ローラ及び加圧ローラのゴム硬度は、アスカーCで55～85度であることが好ましく、60～80度であることがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

加熱ローラ及び加圧ローラを用いた定着方法では、加熱ローラと加圧ローラとを圧力で押し付けニップ領域を形成して定着を行う。記録媒体上に転写された未定着トナーは、このニップ領域で加熱溶融され、記録媒体上に定着像を形成する。この時、未定着トナーが加熱・加圧される時間 t (m s e c) は、ニップ領域の幅を w (m m)、ローラの周速を v (m m / s e c) とすると、 $t = w / v$ となる。よって、ニップ領域の幅が広いと未定着トナーに熱が伝わる時間が長くなる。フルカラー用のトナーの場合、トナーを記録媒体上に重ねて転写し、溶融混和させなくてはならないために、白黒用トナーの場合よりも熱を十分に伝える必要がある。よって、フルカラートナーの定着には、ニップ幅を広くすることが必要になってくる。

【 0 0 4 7 】

前記加熱ローラ及び加圧ローラのゴム硬度がアスカーCで55度未満であると

、ローラの耐久性に劣ることがある。一方、該ゴム硬度がアスカーCで85度を超えると、ローラが硬いためにニップ幅を広く確保するには荷重を上げることになり、そのため加熱ローラが撓んでしまい、紙シワや定着ムラの原因となることがある。この時の弾性層の硬度は、アスカーCで10～40度であることが好ましいが、弾性層をこの範囲のような低硬度とすることにより、従来の一般的な加熱ローラ及び加圧ローラより、低加重でニップ幅を広く形成することができ、前記加熱ローラ及び加圧ローラのゴム硬度を実現することができる。また、このような加熱ローラ及び加圧ローラを用いると、加熱ローラと加圧ローラとの圧接力を392～638Nという低い圧力に設定することができ、紙シワや定着ムラのない定着画像を形成することができる。

【0048】

本発明の画像形成方法における定着工程では、加熱ローラに塗布されるシリコンオイル等の離型性液体は限りなく少ないことが有効である。離型性液体は定着ラチチュードに対しては有効であるが、定着される被転写材に転移するため、ベトツキがあり、また、テープを貼れない、マジックで文字を書き加えられない等の問題がある。これはOHPについて顕著である。また、離型性液体は定着表面の荒さをスムーズにできないため、OHP透過性の低下の要因にもなっている。

上記本発明のトナー構成では十分な定着ラチチュードを示すので、加熱ローラに塗布されるシリコンオイル等の離型性液体は実質的になくてよい。但し、高速印刷に対応する場合等には、わずかな離型性液体の供給も可能である。この場合の供給量は、例えば、A4用紙1枚当たりで $1\mu\text{l}$ 以下でよい。この程度の範囲にあれば、前述の諸問題は実質上回避することができる。

【0049】

本発明の画像形成方法では、光沢度の高い定着画像を得ることができる。定着画像の光沢度は、定着装置の構造や定着条件への依存が大きいため、総ての条件で高い光沢を得ることは困難であるが、本発明では、以下のような条件で高い光沢度を得ることができる。即ち、本発明では、実質的に加熱ローラ表面に離型性液体を供給しない状態で、記録材として坪量が $50\sim 120\text{ g/m}^2$ の記録紙を

用い、加熱ローラ及び加圧ローラの表面温度が150～180℃であり、加熱ローラ及び加圧ローラの周速が70～120mm/secの条件で、トナー画像を該記録紙に加熱加圧定着した場合、該記録紙上に形成されたトナー担持量が0.50mg/cm²のとき、光沢度(75度グロス)が40～60である定着画像を形成することができる。このような高い光沢度の画像は、ピクトリアルな画像やOHPに適しており、高画質なフルカラー画像となる。

【0050】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の説明において、「部」は総て「重量部」を意味する。

まず、上記第1の発明のトナーの実施例を説明する。

[積分分子量分布の測定]

分子量分布は以下の条件で行った。GPCはHLC-8120GPC, SC-8020装置(東ソー(株)社製)を用い、カラムはTSKgel, SuperHM-H(東ソー(株)社製、6.0mmID×15cm)を2本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40℃、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製 polystyrene 標準試料 TSK standard: A-500, F-1, F-10, F-80, F-380, A-2500, F-4, F-40, F-128, F-700の10サンプルから作製した。また、試料解析におけるデータ収集間隔は300msとした。

こうして得られたデータをもとに、分子量 M_i の積分分子量分布の値は、以下の式から求めた。

$$\text{積分分子量分布: } W(M_i) = (\sum h_j - \sum h_i) \times 100 / \sum h_j$$

(ここで、 $\sum h_i$ は分子量が0～ M_i までにおけるベースラインからの高さの和、 $\sum h_j$ はすべての分子量におけるベースラインからの高さの和を表す。)

【0051】

[結着樹脂の作製]

下記表 1 のようにモノマーを選択し、種々の分子量分布をもつ 6 種類の線状ポリエステルを作製した。また、ワックスは下記表 2 の 2 種類のワックスを用いた

。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	Mn	Mw	Mw/Mn	分子量 5×10^5 以上(重量%)	モノマー種
線状ポリエ ステル1	5200	20500	3.94	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物/ビスフェ ノールA・プロピレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノール
線状ポリエ ステル2	3200	10500	3.28	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物/シクロ ヘキサジメタノール
線状ポリエ ステル3	4500	14500	3.22	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物
線状ポリエ ステル4	7000	27500	3.93	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物/シクロ ヘキサジメタノール
線状ポリエ ステル5	6500	24000	3.69	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物
線状ポリエ ステル6	7500	40000	5.33	4.3	テレフタル酸/ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物/ビス フェノールA・エチレンオキシド付加物/エチレンジグリコール

【 0 0 5 3 】

【表2】

	ワックスの内容	融点(°C)	110°C時の熔融粘度 (mPa·s)
ワックスA	マイクロクリスタリンワックス	85	110
ワックスB	萘酸ヘプタトリアコンタノール	103	150

【0054】

(実施例1)

[トナー1の作製]

- ・線状ポリエステル1 92部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) 3部
- ・ワックスA 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.8\mu\text{m}$ のマゼンタトナー1を得た。

【0055】

(実施例2)

[トナー2の作製]

- ・線状ポリエステル3 66部
- ・線状ポリエステル4 26部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) 3部
- ・ワックスA 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.9\mu\text{m}$ のマゼンタトナー2を得た。

【0056】

(実施例3)

[トナー3の作製]

- ・線状ポリエステル1 73部

- ・線状ポリエステル 2 5 部
- ・線状ポリエステル 5 9 部
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド 57 : 1) 3 部
- ・シリカ微粒子 5 部

(平均一次粒子径 16 nm、R972 : 日本アエロジル社製)

- ・ワックス A 5 部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50} = 6.8 \mu\text{m}$ のマゼンタトナー 3 を得た。

【0057】

(比較例 1)

[トナー 4 の作製]

- ・線状ポリエステル 2 80 部
- ・線状ポリエステル 4 12 部
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド 57 : 1) 3 部
- ・ワックス A 5 部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50} = 6.2 \mu\text{m}$ のマゼンタトナー 4 を得た。

【0058】

(比較例 2)

[トナー 5 の作製]

- ・線状ポリエステル 2 65 部
- ・線状ポリエステル 6 27 部
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド 57 : 1) 3 部
- ・ワックス B 5 部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、I 式ジェットミル粉碎機で滞留時間を短くして粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50} = 7.6 \mu\text{m}$ のマゼンタトナー 5 を得た。

【0059】

(比較例3)

[トナー6の作製]

- ・線状ポリエステル3 92部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) 3部
- ・ワックスA 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.7\mu\text{m}$ のマゼンタトナー6を得た。

【0060】

上記で得られたトナー1～6について、上記結着樹脂の積分分子量分布の測定と同様の方法により、各トナーの積分分子量分布を測定した。また、イメージアナライザー(日本レギュレータ社製、機種ルーゼックス5000)により、各トナーのSF-1及びSF-2を測定した。これらの結果を下記表3に示す。

【0061】

【表 3】

	トナー	Mn	Mw	分子量 5×10^5 以上(重量%)	$W(5 \times 10^5)/$ $W(1 \times 10^6)$	分子量 3×10^3 以下(重量%)	SF-1	SF-2
実施例1	トナー-1	5200	20500	0.0	25.4	28	142	115
実施例2	トナー-2	4700	19800	0.0	18.5	21	145	119
実施例3	トナー-3	5300	21800	0.0	32.5	23	140	112
比較例1	トナー-4	3500	18500	0.0	11.8	22	140	118
比較例2	トナー-5	4600	28400	1.8	16.5	28	161	142
比較例3	トナー-6	4500	14500	0.0	55.8	42	138	111

【0 0 6 2】

〔現像剤の作製〕

上記で得られた各トナー 1 0 0 部に対して、負帯電性シリカ 1. 0 部、負帯電性チタニア 0. 5 部を添加して外添トナーとした。粒子径 $50 \mu\text{m}$ のフェライトにスチレン-メチルメタクリレート共重合体を被覆したキャリア 1 0 0 部に対し

て、この外添トナー6部を添加、混合して各現像剤を作製した。

【0063】

〔画像形成〕

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（A-C o l o r 9 3 5、富士ゼロックス社製）を改造したテスト機によってコピーテストを行った。このとき、加熱ローラ及び加圧ローラには、それぞれ、アスカーCでゴム硬度が24度で厚さ7.5mmのゴムを用いた弾性層と、表面を20 μ mのポリテトラフルオロエチレンチューブで被覆した表面層を有し、アスカーCでゴム硬度が65度である加熱ローラ及び加圧ローラを用いた。また、加熱ローラと加圧ローラとの圧接力を490Nに設定し、このときの加熱ローラ及び加圧ローラの周速は100mm/secに設定した。

テストには坪量100g/m²の電子写真複写機（A-C o l o r 9 3 5、富士ゼロックス社製）A4の転写紙に縦5cm、横4cmのソリッド未定着トナー像を作製した。このとき転写紙上のトナー量が0.5mg/cm²、1.5mg/cm²となるように、トナー像を作製した。

【0064】

＜低温定着性、耐オフセット性の評価＞

トナー量1.5mg/cm²のソリッド未定着トナー像を用いて、加熱ローラ温度及び加圧ローラ温度が自由に設定でき、モニターできるように前記A-C o l o r 9 3 5を改造したものをを用い、加熱ローラへの離型剤オイル供給を止めて、実質上加熱ローラ表面に離型剤オイルが存在しない状態でテストを行った。即ち、加熱ローラ表面温度を段階的に変化させ、各表面温度において上記トナー像を保持する転写紙を用いて未定着トナー像の定着を行った。この際、紙の余白部分に加熱ローラからのトナー汚れが生じるか否かの観察を行い、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。測定結果を下記表4に示す。

低温定着性の評価は、非オフセット温度の下限温度が、135℃未満を○、135℃以上145℃未満を△、145℃以上を×、として評価した。

耐オフセット性は、非オフセット温度の上限温度が、180℃以上を○、170℃以上180℃未満を△、170℃未満を×、として評価した。

【 0 0 6 5 】

＜光沢度の測定＞

トナー量 0.5 mg/cm^2 のソリッド未定着トナー像を用いて、加熱ローラへの離型剤オイル供給を止めて、実質上加熱ローラ表面に離型剤オイルが存在しない状態で、 160°C におけるテストを行った。このとき、定着試料の 75° の光沢度を Gloss Meter（村上色彩工学研究所製）を用いて測定した。測定結果を下記表 4 に示す。

【 0 0 6 6 】

＜OHP 透過性の評価＞

トナー量 0.5 mg/cm^2 のソリッド未定着トナー像を用いて、加熱ローラへの離型剤オイル供給を止めて、実質上加熱ローラ表面に離型剤オイルが存在しない状態で、 160°C におけるテストを行った。この定着像の透過光に対する直進光の割合を求め、OHP 透過性とした。具体的には、透過光の直進光成分としては見こみ角 3.5° で集光した値を用い、見こみ角 45° で集光した値との比率で透過光率を求めた。測定結果を下記表 4 に示す。

OHP 透過性は、 80% 以上を \bigcirc 、 70% 以上 80% 未満を Δ 、 70% 未満を \times 、として評価した。

【 0 0 6 7 】

【表 4】

	トナー	非オフセット 温度領域($^\circ\text{C}$)	低温 定着性	耐オフ セット性	OHP 透過 性(%)	160°C にお ける光沢度
実施例 1	トナー 1	130~190	\bigcirc	\bigcirc	81 (\bigcirc)	48
実施例 2	トナー 2	128~181	\bigcirc	\bigcirc	87 (\bigcirc)	56
実施例 3	トナー 3	134~195	\bigcirc	\bigcirc	85 (\bigcirc)	53
比較例 1	トナー 4	118~165	\bigcirc	\times	80 (\bigcirc)	54
比較例 2	トナー 5	155~200	\times	\bigcirc	68 (\times)	32
比較例 3	トナー 6	115~160	\bigcirc	\times	78 (Δ)	44

【 0 0 6 8 】

表 3 及び表 4 の結果から、実施例 1 ~ 3 の本発明のトナーは、トナーの THF

溶解成分のGPCによる分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が1重量%以下であり、 3×10^3 以下の割合が30重量%以下であり、かつ、積分分子量分布における 5×10^3 以下の割合 $\{W(5 \times 10^3)\}$ と、積分分子量分布における 1×10^5 以上の割合 $\{W(1 \times 10^5)\}$ との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が15～50であるため、低温定着性、耐オフセット性及びOHP透過性のすべてを満足させることができる。また、実施例3のトナーは、無機微粒子をトナー内部に含んでいるために、定着可能温度範囲が60℃以上と広く、非常に優れた特性を示すことがわかる。

一方、比較例1のトナーは、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が1重量%以下であり、 3×10^3 以下の割合が30重量%以下であるが、前記 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が11.8と15より小さいために、低温定着性やOHP透過性は充分であるが、耐オフセット性を満足させることができない。

比較例2のトナーは、前記 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が16.5と15より大きいものの、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が1重量%を超えており、更にワックスの溶融粘度が高いために、耐オフセット性は満足させるものの、OHP透過性が不充分であり、低温定着性も十分に満足させることができない。また、トナー5は、SF1が130～160、SF2が110～140の条件を満たしていないため、トナーの転写性が不十分となり、ソリッド画像内部に白抜けが発生していた。

比較例3のトナーは、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が1重量%以下であるものの、 3×10^3 以下の割合が30重量%を超え、更に、前記 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が55.8と50より大きいため、低温定着性は満足させるものの、耐オフセット性を満足させることができず、OHP透過性も充分とは言えない。

【0069】

次に、上記第2の発明のトナーの実施例を説明する。

〔微分分子量分布の測定〕

分子量分布は以下の条件で行った。東ソー（株）HLC-8120GPC, S

C-8020装置を用い、カラムはTSK gel, SuperHM-H (6.0 mm ID×15 cm×2)を用い、溶離液としてTHF (テトラヒドロフラン)を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6 ml/min.、サンプル注入量10 μl、測定温度40℃、検量線はA-500, F-1, F-10, F-80, F-380, A-2500, F-4, F-40, F-128, F-700の10サンプルから作製した。また、試料解析におけるデータ収集間隔は300 msとした。

こうして得られたデータをもとに、分子量 M_i の微分分子量分布の値は、以下の式で求めた。

$$\text{微分分子量分布: } W(M_i) = y_i / \sum y_i$$

$$\text{但し、} y_i = h_i dT / (\log(M_{i+1}) - \log(M_i))$$

ここで、 dT : データ収集間隔、 h_i : ベースラインからの高さ、 M_i : 分子量、を表す。

【0070】

〔結着樹脂の作製〕

下記表5のようにモノマーを選択し、種々の分子量分布をもつ7種類の線状ポリエステルを作製した。また、ワックスは下記表6の3種類のワックスを用いた。

【0071】

【表5】

	Mn	Mw	Mw/Mn	分子量 1×10^6 以上(重量%)	モノマー種
線状ポリエ ステル7	5450	21400	3.93	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物/ビスフェ ノールA・プロピレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノール
線状ポリエ ステル8	3200	10500	3.28	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物/シクロ ヘキサジメタノール
線状ポリエ ステル9	4500	14000	3.11	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物/シクロ ヘキサジメタノール
線状ポリエ ステル10	7500	29500	3.93	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物
線状ポリエ ステル11	6500	25000	3.85	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物
線状ポリエ ステル12	5900	21000	3.56	0.0	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物
線状ポリエ ステル13	7500	40000	5.33	5.5	テレフタル酸/ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物/エチレ ングリコール

【0072】

【表 6】

	ワックスの内容	融点(°C)	110°C時の熔融粘度 (mPa·s)
ワックスA	粒状精製カルナバワックス	83	50
ワックスB	マイクロクリスタリンワックス	85	110
ワックスC	蓆酸ヘプタトリアコンタノール	103	150

【0073】

(実施例4)

[トナー7の作製]

- ・線状ポリエステル7 92部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) 3部
- ・ワックスC 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.7\mu\text{m}$ のマゼンタトナー7を得た。

【0074】

(実施例5)

[トナー8の作製]

- ・線状ポリエステル8 52部
- ・線状ポリエステル11 35部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) 3部
- ・シリカ微粒子 5部

(平均一次粒子径16nm、R972:日本アエロジル社製)

- ・ワックスC 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.1\mu\text{m}$ のマゼンタトナー8を得た。

【0075】

(実施例 6)

[トナー 9 の作製]

- ・線状ポリエステル 9 6 0 部
- ・線状ポリエステル 1 0 3 2 部
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド 5 7 : 1) 3 部
- ・ワックス D 5 部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.5\mu\text{m}$ のマゼンタトナー 9 を得た。

【 0 0 7 6 】

(実施例 7)

[トナー 1 0 の作製]

- ・線状ポリエステル 9 6 5 部
- ・線状ポリエステル 1 1 2 7 部
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド 5 7 : 1) 3 部
- ・ワックス D 5 部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.8\mu\text{m}$ のマゼンタトナー 1 0 を得た。

【 0 0 7 7 】

(比較例 4)

[トナー 1 1 の作製]

- ・線状ポリエステル 8 8 0 部
- ・線状ポリエステル 1 1 1 2 部
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド 5 7 : 1) 3 部
- ・ワックス D 5 部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.2\mu\text{m}$ のマゼンタトナー 1 1 を得た。

【0078】

(比較例5)

[トナー12の作製]

- ・線状ポリエステル9 75部
- ・線状ポリエステル12 17部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) . . . 3部
- ・ワックスD 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、I式ジェットミル粉砕機で滞留時間を短くして粉砕した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=7.6\mu\text{m}$ のマゼンタトナー12を得た。

【0079】

(比較例6)

[トナー13の作製]

- ・線状ポリエステル8 49部
- ・線状ポリエステル13 43部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) . . . 3部
- ・ワックスC 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉砕方式の粉砕機で粉砕した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=6.9\mu\text{m}$ のマゼンタトナー13を得た。

【0080】

(比較例7)

[トナー14の作製]

- ・線状ポリエステル8 49部
- ・線状ポリエステル13 43部
- ・マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57:1) . . . 3部
- ・ワックスE 5部

上記混合物をエクストルuderで混練し、表面粉砕方式の粉砕機で粉砕した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=7.8\mu\text{m}$ のマゼンタトナー14

を得た。

【 0 0 8 1 】

上記で得られたトナー 7 ～ 1 4 について、上記結着樹脂の微分分子量分布の測定と同様の方法により、各トナーの微分分子量分布を測定した。また、イメージアナライザー（日本レギュレータ社製、機種ルーゼックス 5 0 0 0）により、各トナーの S F - 1 及び S F - 2 を測定した。これらの結果を下記表 7 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表7】

	トナー	Mn	Mw	分子量 1×10^6 以上(重量%)	微分分子量分布 5×10^3 の割合(%)	微分分子量分布 1×10^5 の割合(%)	SF-1	SF-2
実施例4	トナー7	5450	21400	0.0	0.32	0.07	141	116
実施例5	トナー8	4600	18800	0.0	0.47	0.04	143	115
実施例6	トナー9	5100	22500	0.0	0.35	0.12	143	118
実施例7	トナー10	4800	20300	0.0	0.41	0.06	145	119
比較例4	トナー11	3500	15500	0.0	0.58	0.04	142	120
比較例5	トナー12	4500	29800	0.0	0.28	0.22	162	142
比較例6	トナー13	4200	28400	2.25	0.47	0.18	144	115
比較例7	トナー14	4200	28400	2.25	0.47	0.18	144	115

【0083】

【現像剤の作製】

上記で得られた各トナー100部に対して、負帯電性シリカ1.0部、負帯電性チタニア0.5部を添加して外添トナーとした。粒子径 $50 \mu\text{m}$ のフェライトにスチレンメタクリレート共重合体を被覆したキャリア100部に対して、この

外添トナー6部を添加、混合して各現像剤を作製した。

【0084】

＜低温定着性・耐オフセット性・光沢度・OHP透過性の評価＞

得られた現像剤を用いて、上記第1の発明のトナーと同様に画像形成を行い、上記と同様に低温定着性、耐オフセット性、光沢度及びOHP透過性を評価した。結果を下記表8に示す。

【0085】

【表8】

	トナー	非オフセット 温度領域(℃)	低温 定着性	耐オフ セット性	OHP透過 性(%)	160℃の 光沢度
実施例4	トナー7	133～190	○	○	82 (○)	44
実施例5	トナー8	120～180	○	○	88 (○)	56
実施例6	トナー9	128～185	○	○	85 (○)	49
実施例7	トナー10	130～190	○	○	81 (○)	52
比較例4	トナー11	115～160	○	×	82 (○)	56
比較例5	トナー12	160～215	×	○	78 (△)	35
比較例6	トナー13	144～205	△	○	68 (×)	28
比較例7	トナー14	155～220	×	○	52 (×)	22

【0086】

表7及び表8の結果から、実施例4～7の本発明のトナーは、トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布しており、該分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が0.55%以下であり、かつ、該分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が0.15%以下であるために、低温定着性、耐オフセット性及びOHP透過性のすべてを満足させることができることがわかる。また、これらのトナーは、160℃における光沢度が40以上と非常に高い光沢度を示しており、高画質ピクセル画像の形成が可能である。

一方、比較例4のトナーは、前記分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布しており、前記分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が0.15%以下であるものの、前記分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が0.55%より大きいために、低温定着性、OHP透過性は満足させるものの、耐オフセット性を満足させるこ

とができない。

比較例 5 のトナーは、前記分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布しており、前記分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が 0.55% 以下であるものの、前記分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が 0.15% より大きいために、耐オフセット性は満足させるものの、低温定着性を満足させることができず、OHP 透過性も充分とは言えない。また、トナー 12 は、SF1 が 130～160、SF2 が 110～140 の条件を満たしていないため、トナーの転写性が不十分となり、ソリッド画像内部に白抜けが発生していた。

比較例 6 のトナーは、前記分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が 0.55% 以下であるものの、前記分子量が 1×10^6 以上にも分布しており、前記分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が 0.15% より大きいために、耐オフセット性は満足させるものの、OHP 透過性が不充分であり、低温定着性も十分に満足させることができない。

比較例 7 のトナーは、前記分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が 0.55% 以下であるものの、前記分子量が 1×10^6 以上にも分布しており、前記分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が 0.15% より大きく、かつ、ワックスの溶融粘度が高すぎるために、耐オフセット性は満足させるものの、OHP 透過性や、低温定着性を満足させることができない。

【0087】

【発明の効果】

本発明によれば、熱ロール定着において実質的にオイルを塗布することなく、低温定着性、OHP 透過性及び耐オフセット性に優れ、高い光沢度の定着画像を形成できる静電荷像現像用トナー、該トナーを含む二成分系現像剤、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することができる。

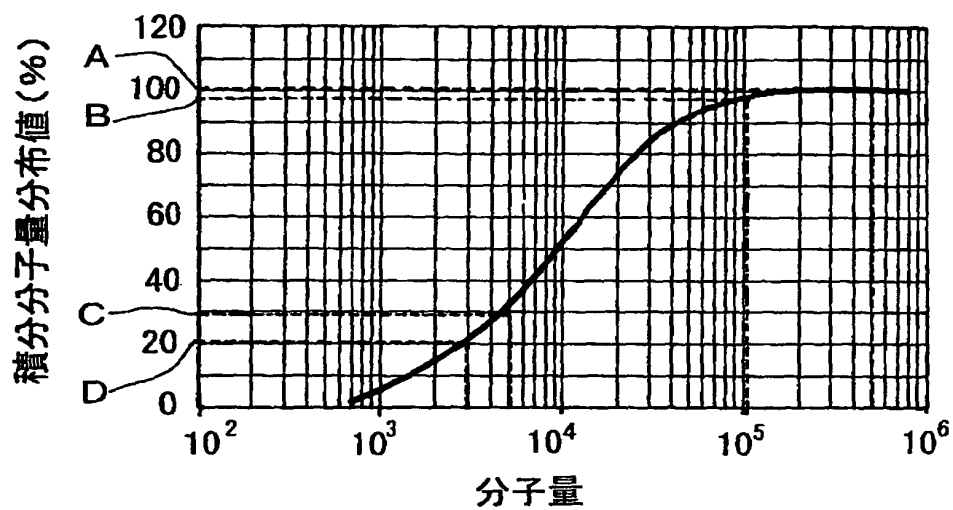
【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 の発明のトナーの積分分子量分布の一例を示す図である。

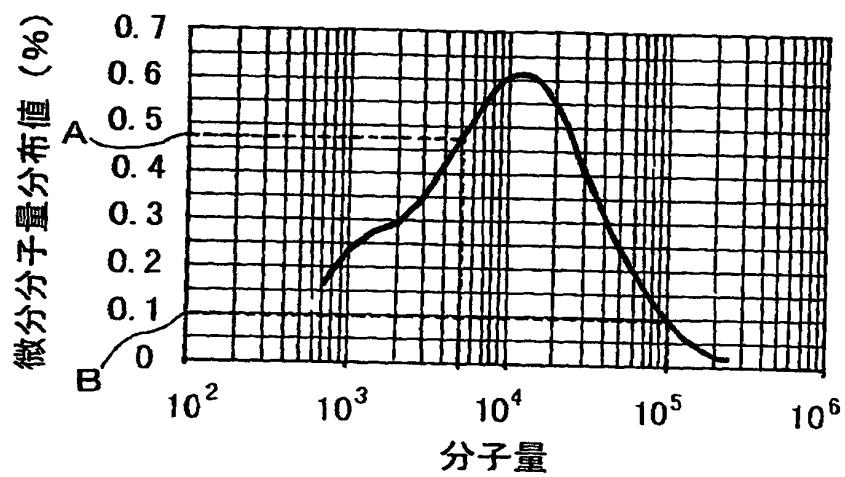
【図 2】 第 2 の発明のトナーの微分分子量分布の一例を示す図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱ロール定着において実質的にオイルを塗布することなく、低温定着性、OHP透過性及び耐オフセット性に優れ、高い光沢度の定着画像を形成できる静電荷像現像用トナー等の提供。

【解決手段】 トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量に関し、積分分子量分布における 5×10^5 以上の割合が1重量%以下であり、 3×10^3 以下の割合が30重量%以下であり、かつ、 5×10^3 以下の割合と、 1×10^5 以上の割合との比 $\{W(5 \times 10^3) / W(1 \times 10^5)\}$ が15～50であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。また、トナーのTHF溶解成分のGPCによる分子量が 1×10^6 以下の範囲に分布し、該分子量 5×10^3 の微分分子量分布の値が0.55%以下であり、かつ、該分子量 1×10^5 の微分分子量分布の値が0.15%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区赤坂二丁目17番22号
氏 名 富士ゼロックス株式会社